

DERWENT-ACC-NO: 1974-86337V

DERWENT-WEEK: 197450

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: **Piezoelectric ceramic compsn. - contg. tungsten, manganese and chromium oxides for increased electromechanical coupling coefft**

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

The compsn. consists essentially of a solid soln. expressed by the general formula $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$, where $x=0.4-0.6$ and contg. 0.2-11.0 wt. % of WO_3 , 0.075-4.0 wt. % of MnO_2 and 0.1-1.5 wt. % of Cr_2O_3 , or (2) the compsn. consists essentially of a solid soln. expressed by the general formula $x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbSnO}_3$, wherein $x+y+z=1$). The compsn. has high stability to resonant frequency, a mechanical quality factor >700 and an electromechanical coupling coefft. >0.30 and is suitable for use as a filter.

Title - TIX (1):

Piezoelectric ceramic compsn. - contg. tungsten, manganese and chromium oxides for increased electromechanical coupling coefft

Standard Title Terms - TTX (1):

PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION CONTAIN TUNGSTEN MANGANESE CHROMIUM INCREASE ELECTROMECHANICAL COUPLE COEFFICIENT

⑤ Int. Cl.
H 01 v 7/02
H 01 b 3/12

⑥日本分類
62 C 23

⑦日本国特許庁

⑧特許出願公告

昭49-42640

特許公報

⑨公告 昭和49年(1974)11月15日

発明の数 2

(全4頁)

1

⑩圧電磁器組成物

⑪特 願 昭45-128602
⑫出 願 昭45(1970)12月29日
⑬發明者 角岡勉
刈谷市野田町段留25の8
同 酒井将夫
名古屋市緑区鳴海町字宿地92
⑭出願人 日本特殊陶業株式会社
名古屋市瑞穂区高辻町14の8

図面の簡単な説明

図面は $PbTiO_3 - PbZrO_3 - PbSnO_3$ の3成分状態図である。

発明の詳細な説明

本発明は機械的品質係数 Q_m の値が高く、しかも共振周波数の経時変化、特に周波数調整のための研削加工後における共振周波数の経時変化が極めて小さく、それによつて電気濾波器特に梯子型電気濾波器用の素子として優れた圧電磁器組成物に関するものである。

モル比にて $x = 0.1 \sim 0.6$, $y = 0 \sim 0.9$, $z = 0 \sim 0.6$ 但し $x + y + z = 1.0$ とした $Pb(Ti_x, Zr_y, Sn_z)O_3$ で表わされる固溶体に

WO_3 と MnO_2 を同時に含有させた圧電磁器組成物が高い電気機械的結合係数 K_p および高い機械的品質係数 Q_m を示すことは本出願人による特公昭41-8629号の発明によつて説明した処であるが、これは分極処理後における共振周波数の経時変化は極めて小さいが、周波数調整のため縁辺を研削するとそのため共振周波数の経時変化が著しく大きくなる欠点があつた。従つて多数の素子を直並列接続して構成する梯子型濾波器の場合、素子の周波数調整のための縁辺研削加工に基因する共振周波数の経時変化が大きいから梯子型濾波器を構成する各素子の共振周波数のちらばりを小さく揃えることが難かしく、そのため梯子

2

型濾波器の濾波帯域内にリップル、波形割れ、波形歪を生じ易くこれが量産上の問題点となりその解決が要望されていた。

本発明は $x = 0.4 \sim 0.6$ とした $Pb(Ti_xZr_{1-x})O_3$ で表わされる組成又は $xPbTiO_3 - yPbZrO_3 - zPbSnO_3$ で表わされ、前記3成分状態図において

$x = 0.4 \quad y = 0.6 \quad z = 0$ の点A
 $x = 0.6 \quad y = 0.4 \quad z = 0$ の点B
 $x = 0.6 \quad y = 0.1 \quad z = 0.3$ の点C
 $x = 0.5 \quad y = 0.1 \quad z = 0.4$ の点D
 $x = 0.4 \quad y = 0.2 \quad z = 0.4$ の点E

を順次結んだ五角形ABCDEの面積内の組成を基本組成とし、これにタンクステンを WO_3 に換算して0.2～1.0重量%、マンガンを MnO_2 に換算して0.075～4.0重量%およびクロムを Cr_2O_3 に換算して0.1～1.5重量%の割合で全組成物中に含有させた事を特徴とし、それによつて電気機械結合係数 K_p および機械的品質係数 Q_m が高く、しかも周波数調整のため縁辺を研削後における共振周波数 F_r の経時変化が極めて小さい、圧電磁器組成物に関するものである。

以下実施例について本発明をする。

実施例 1

$Pb(Ti_{0.65}Zr_{0.45})O_3$ となるよう PbO , TiO_2 , ZrO_2 を秤取したもの的基本組成とし、これに WO_3 , MnO_2 および Cr_2O_3 を第1表に示す割合に配合摩碎後、磁器素体を塑造して700～1000°Cで仮焼し、再び摩碎して成形し PbO 雰囲気中で1000～1400°Cで焼結して約4.75mm×4.75mm×0.45mmの角板を得た。この角板の両面に銀電極を焼付け80°Cにおいて1.8KVの直流電界を印加して1時間分極し大気中に24時間放置後、特性値を測定したのち共振周波数が455KHzになるよう縁辺を研削し、更に24時間大気中に放置した場合の共振周波数 F_r の経時変化および縁辺を研削することなく、

更に100日間大気中に放置した場合の共振周波数Frの経時変化を測定した結果を表に示す。

第1表

試料番号	添加物(重量%)			電気機械結合係数Kp	誘電率ε	機械的品質係数Qm	共振周波数Frの経時変化(%)	
	WO ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃				研削せず100日間	研削後24時間
1※	0	0.75	0.5	0.25	530	1700	0.015	0.025
2	0.2	✓	✓	0.34	780	1600	0.013	0.024
3	2.0	✓	✓	0.34	860	1550	0.012	0.021
4	5.0	✓	✓	0.32	880	1300	0.015	0.023
5	11.0	✓	✓	0.32	700	830	0.020	0.030
6※	12.0	✓	✓	0.28	650	520	0.040	0.051
7※	2.0	0	0.5	0.37	1020	350	0.030	0.053
8	✓	0.075	✓	0.35	950	820	0.012	0.027
9	✓	0.75	✓	0.34	860	1550	0.012	0.021
10	✓	2.0	✓	0.34	790	1300	0.015	0.025
11※	✓	4.0	✓	0.32	750	920	0.020	0.030
12	✓	5.0	✓	0.29	700	600	0.043	0.079
13	2.0	0.75	0	0.37	800	1650	0.034	0.045
14	✓	✓	0.1	0.35	830	1580	0.015	0.025
15	✓	✓	0.5	0.34	860	1550	0.012	0.021
16	✓	✓	1.0	0.32	1080	1000	0.013	0.024
17	✓	✓	1.5	0.32	1120	790	0.018	0.026
18	✓	✓	1.5	0.30	1050	380	0.025	0.040

第1表から明らかな通りWO₃添加量0.2~11.0 *実施例2

重量%、MnO₂添加量0.075~4.0重量%、

Cr₂O₃添加量0.1~1.5重量%の範囲内において

電気機械結合係数Kpは0.30以上、機械的品

質係数Qmは700以上の高い値を示すと共に周

波数調整のための縁辺研削加工後における共振周

波数Frの経時変化は極めて小さく0.034%以

下であつた。

基本組成が第2表に示す割合になるようPbO、

TiO₂、ZrO₂およびSnO₂を秤取し、これに更

てWO₃ 2.0重量%、MnO₂ 0.75重量%および

Cr₂O₃ 0.5重量%を同時に添加し実施例1と同

様に角板試料を製作分極後諸特性値を測定した結

果を第2表に示す。

※

第2表

試料番号	基本組成(モル比)			添加物(重量%)			電気機械結合係数Kp	誘電率ε	機械的品質係数Qm	共振周波数Frの経時変化(%)	
	PbTiO ₃ x	PbZrO ₃ y	PbSnO ₃ z	WO ₃	MnO ₂	Cr ₂ O ₃				研削せず100日間	研削後24時間
17	0.60	0.40	—	2.0	0.75	0.5	0.31	630	1900	0.011	0.020
18	0.50	0.50	—	✓	✓	✓	0.52	1120	900	0.013	0.021
19	0.40	0.60	—	✓	✓	✓	0.42	350	1330	0.020	0.028
20	0.60	0.25	0.15	✓	✓	✓	0.30	650	1750	0.011	0.022
21	0.50	0.35	0.15	✓	✓	✓	0.46	1210	950	0.014	0.025
22	0.40	0.45	0.15	✓	✓	✓	0.40	365	1320	0.020	0.029
23	0.50	0.25	0.25	✓	✓	✓	0.45	1300	900	0.018	0.025
24	0.60	0.10	0.30	✓	✓	✓	0.30	620	1210	0.012	0.021
25	0.40	0.30	0.30	✓	✓	✓	0.38	400	890	0.021	0.030
26	0.50	0.10	0.40	✓	✓	✓	0.32	830	850	0.015	0.023
27	0.40	0.20	0.40	✓	✓	✓	0.33	420	830	0.021	0.032

第2表 ら明らかな通り $x = 0.4 \sim 0.6$ とした
 $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ で表わされる組成又は
 $xPbTiO_3 - yPbZrO_3 - zPbSnO_3$ で表わさ
 れ前記 分状態図において

$x = 1$	$y = 0.6$	$z = 0$	の点A
$x =$	$y = 0.4$	$z = 0$	の点B
$x =$	$y = 0.1$	$z = 0.3$	の点C
$x =$	$y = 0.1$	$z = 0.4$	の点D
$x =$	$y = 0.2$	$z = 0.4$	の点E

を順次 だ五角形 A B C D E の面積内の組成を 10
 基本組 し、これに WO_3 , MnO_2 および Cr_2O_3
 を同時 有させた組成はいずれも電気機械結合
 係数K 値は 0.30 以上、機械的品質係数Qm
 の値は 10 以上を示すと同時に周波数調整のた
 めの締 15 切削後における共振周波数Fr の経時変
 化量は わて小さく 0.034% 以下であつた。

以上 通り本発明で規定した基本組成に対して
 タンステンを WO_3 として 0.2~1.0 重量%、
 マンガンを MnO_2 として 0.075~4.0 重量%、
 クロムを Cr_2O_3 として 0.1~1.5 重量% の割合 20
 で することによつて電気機械結合係数Kp の
 値 比較的高く 0.30 以上を示し、機械的品質係
 数Qm の値は減衰量の高い濾波器を得るに必要な
 70% 以上を示すと共に、周波数調整のため縁辺
 を研削加工した場合においても共振周波数Fr の 25
 経時変化量が極めて小さく、従つて梯子型波器組
 立て して各素子の共振周波数のちらばりが少な
 く 梯子型濾波器の濾波帯域内にリップル、波形割
 れ、支形歪等を生ずるおそれもなく、その量産性
 を す等の優れた効果がある。

発明において併添するタンステン、マンガン
 よびクロムは金属、金属酸化物又は他の化合物
 形で添加してもよく、その場合タンステン
 は O_3 に換算して 0.2~1.0 重量%、マンガ
 ン MnO_2 に換算して 0.075~4.0 重量%、ク
 ロムは Cr_2O_3 に換算して 0.1~1.5 重量% の範
 囲に限定される。而して添加量をそれぞれ上記の
 うに限定する理由はタンステン、マンガンお

びクロムの内のいづれか一つでも上限を超すか
 あるいはマンガンが下限に満たない時は機械的品
 質係数Qm の値が極めて小さくなると同時に研削
 加工後における共振周波数の経時変化が極めて大
 きくなり、又クロムが下限に満たない時はQm は
 充分大きな値を示すけれども研削後における共振

周波数の経時変化が大きくなり、タンステンが
 下限に満たない時は電気機械結合係数を比較的大
 きな値 0.30 以上に保てなくなるからである。

なおタンステン、マンガンおよびクロムの添加
 量によつてはそれに平衡する範囲内すなわちそ
 れぞれ $PbWO_4$, $PbMnO_3$ および $PbCr_2O_4$ を
 生成する範囲内で鉛を増添することが好ましい。

又、基本組成を $xPbTiO_3 - yPbZrO_3 - zPbSnO_3$ の 3 成分状態図において $z = 0$ の 2
 成分系を含む面積 A B C D E 内の組成に限定する
 理由は此の範囲内の組成が比較的高い電気機械結
 合係数、高い機械的品質係数を示すと同時に研削
 後における共振周波数の経時変化が極めて小さい
 からである。

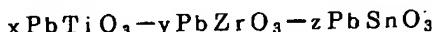
又、本発明の実施に際しては実施例にも示され
 る通り通常は各原料を秤量調合するので一般式
 $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ および $xPbTiO_3 - yPbZrO_3 - zPbSnO_3$ を理想とするが焼成
 時における構成成分のわずかな揮散、原料中に含
 まれる微小の不純物等によつて、一般式通り厳格
 な原子比を得ることは工業的になかなか困難であ
 り、しかも原子比の多少のずれが本質的の影響を
 与えるものではないから若干の偏差は実用上支障
 ない。

なお、以上は周波数調整のため縁辺研削を必要
 とする梯子型濾波器素子用組成物として説明した
 が、研削部位及び用途はこれに限定されるもので
 なく、一般の圧電振動子用組成物として利用で
 きる。

30 ⑤特許請求の範囲

1 $x = 0.4 \sim 0.6$ とした一般式 $Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$
 で表わされる組成を基本組成とし、これにタンステン
 を WO_3 に換算して 0.2~1.0 重量%、
 マンガンを MnO_2 に換算して 0.075~4.0 重量%
 35% およびクロムを Cr_2O_3 に換算して 0.1~1.5
 重量% の割合で全組成物に含有させたことを特徴
 とする圧電磁器組成物。

2 一般式



40 で表わされ、前記 3 成分状態図において

$x = 0.4$	$y = 0.6$	$z = 0$	の点A
$x = 0.6$	$y = 0.4$	$z = 0$	の点B
$x = 0.6$	$y = 0.1$	$z = 0.3$	の点C
$x = 0.5$	$y = 0.1$	$z = 0.4$	の点D

7

$$x = 0.4 \quad y = 0.2 \quad z = 0.4 \text{ の点E}$$

を順次結んだ五角形 A B C D E の面積内の組成を
基本組成とし、これにタンクステンを WO_3 に換
算して 0.2 ~ 1.0 重量%、マンガンを MnO_2 に
換算して 0.075 ~ 4.0 重量% およびクロムを
 Cr_2O_3 に換算して 0.1 ~ 1.5 重量% の割合で全
組成物中に含有させたことを特徴とする圧電磁器

組成物。

8

⑤引用文献

- 5 特 公 昭35-15639
 特 公 昭41-8629
 特 公 昭42-630

